Aus dem chemischen Institute der Universität Breslau

Konstitutionsbestimmungen in der Reihe des 5.5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalins.

Auszug aus einer Schrift

zur Erlangung der Doktorwürde

bei der Philosophischen Fakultät
der Schlesischen Friedrich-Wilhelms-Universität
zu Breslau

vorgelegt und mit ihrer Genehmigung veröffentlicht von

Edith Hamburger-Glaser.

Promotion: Sonnabend, den 5. Februar 1921, mittags 12 Uhr
in der Aula Leopoldina

BIBLIOTHEEK RIJKS UNIV. LEIDEN

Vortrag: Über Gerbstoffe.

HOCHSCHULVERLAG BRESLAU

Schles. Buchdruckerei- und Verlagsgesellschaft m. b. H. (Karl Vater & Co.)
Breslau 10, Matthiasstraße 12

Lebenslauf.

Ich, Edith Hamburger, geborene Glaser, bin am 1. Dezember 1892 in Kattowitz O.-S. als Tochter des Sanitätsrates Dr. Emanuel Glaser geboren. Ich besuchte das Lyzeum und Oberlyzeum in Kattowitz und erhielt Ostern 1912 das Reifezeugnis des Oberlyzeums, Ostern 1913 das Zeugnis der Lehrbefähigung für höhere Mädchenschulen. Bis Ostern 1914 unterrichtete ich am Lyzeum zu Kattowitz. Seit dieser Zeit studierte ich — bis auf das Sommersemester 1917 in München — an der hiesigen Universität Naturwissenschaften, insbesondere Chemie und bestand im Wintersemester 1916/17 das anorganische, im Wintersemester 1917/18 das organische Verbandsexamen. Von Ostern 1918 ab beschäftigte ich mich mit der vorliegenden Arbeit.

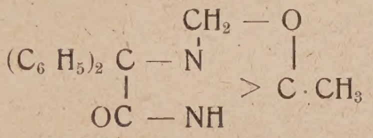
Referent: Professor Dr. H. Biltz

Rigorosum bestanden am 15. Dez. 1920.

Gedruckt mit Genehmigung der Philosophischen Fakultät der Universität Breslau

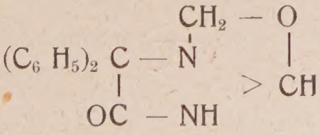
Bei der Acetylierung von 5.5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin hatte **K. Seydel** — Dissertation, Kiel 1911, Seite 47 — einen um zwei Acetyle reicheren Stoff erhalten, bei dem aber nur eines der beiden Acetyle durch Verseifung wieder abgespalten werden konnte. Es war festgestellt worden, daß das Carbonylkohlenstoffatom der nicht abspaltbaren Acetylgruppe bei diesem Stoffe $C_{17}\ H_{16}\ O_2\ N_2$ im Ringe selbst an Stelle 2 seinen Platz gefunden hatte, und daß das Methyl des Acetyls frei an diesem Kohlenstoffatome stand. Die Aufgabe meiner Untersuchungen war, festzustellen, wie im übrigen die Konstitution des neuen Stoffes war.

I. Auf Grund meiner Untersuchungen muß für den Stoff $C_{17}\ H_{16}\ O_2\ N_2$ folgende Konstitutionsformel angenommen werden:



Er ist also aufzufassen als **5.5 Diphenyl-4-oxo-1.2-dimethyl-1'2-oxydo-tetrahydroglyoxalin.** Es gelang, mit Essigsäureanhydrid eine Acetylverbindung, Schmelzp. 203—204° (k.Th.), mit Benzoylchlorid und Natronlauge eine Benzoylverbindung, Schmelzp. 172° (k. Th.), mit Dimethylsulfat und Natronlauge eine Methylverbindung, Schmelzp. 177° (k. Th.), und mit Phenylisocyanat eine Phenylharnstoffverbindung, Schmelzp. 210° (k. Th.) darzustellen, in denen das eine reaktionsfähige Wasserstoffatom durch die entsprechenden Gruppen ersetzt ist. Der Beweis der Stellung dieses Wasserstoffatoms am Stickstoffatome in Stellung 3 wurde durch die Oxydation der Methylverbindung zum bekannten 5.5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin erbracht.

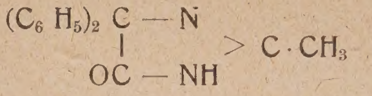
II. Analog der Acetylierung wurde bei der Behandlung von 5.5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin mit konzentrierter Ameisensäure ein Stoff $C_{16}\ H_{14}\ O_2\ N_2$ erhalten, der eine durch Verseifung mit Alkali nicht wieder abspaltbare Formylgruppe enthielt. Dieser Stoff ist als **5.5-Diphenyl-4-oxo-1-methyl-1'2-oxydo-tetrahydroglyoxalin** aufzufassen:



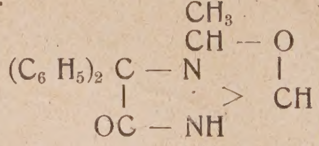
Auch von diesem Stoffe ko nte die entsprechende Acetylverbindung, Schmelzp. 127° (k. Th.), Benzoylverbindung, Schmelzp. 176° (k. Th.) und Methylverbindung, Schmelzp. 146° (k. Th) dargestellt und die Methylverbindung durch Oxydation in 5.5-Diphenyl-3-methyl-hydantoin übergeführt werden.

III. Bei der Methylverbindung des 5.5-Diphenyl-4-oxo-dihydroglyoxalins wurde im Gegensatze zu Angaben von **K. Seydel** — Ann. **391,** 226 (1912). — festgestellt, daß das Methyl am Stickstoffatome in Stellung 3 seinen Platz hat, und daß die Doppelbindung von 1 zu 2 führt.

IV. Die Oxydation des Stoffes $C_{17}H_{16}O_2N_2$ lieferte einen Stoff $C_{16}H_{14}ON_2$, Schmelzp. 228—229° (k. Th.). Die Untersuchung ergab, daß **5.5-Diphenyl-4-oxo-2-methyl-Δ 1.2-dihydroglyoxalin** vorlag:



Es wurde mit Natrium und siedendem Alkohole reduziert zu **5.5-Diphenyl-4-oxo-2-methyl-tetrahydroglyoxalin,** Schmelzp. 180—181° (k. Th.). Das Reduktionsprodukt gab mit Essigsäureanhydrid eine Diacetylverbindung, Schmelzp. 195° (k. Th.), deren Acetylgruppen durch Verseifung wieder abgespalten werden konnten. Dagegen entstand bei der Einwirkung von Ameisensäure auf das Reduktionsprodukt ein Stoff, Schmelzp. 256° (k. Th), dessen Formylgruppe durch Verseifung mit Alkali nicht abspaltbar war, und für den auf Grund seines Verhaltens folgende Konstitutionsformel festgestellt wurde:



Er ist als **5.5-Diphenyl-4-oxo-1-aethyl-1'2-oxydo-tetrahydroglyoxalin** zu bezeichnen. Wesentlich für diese Auffassung ist die Beobachtung, daß die in Stellung 1 angenommene Seitenkette durch Erhitzen mit Bromwasserstoffsäure herausgenommen werden konnte, wobei 5.5-Diphenyl-4-oxo-tetrahydroglyoxalin entstand.